

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2001-26704(P2001-26704A)

(43)【公開日】

平成13年1月30日(2001. 1. 30)

Public Availability

(43)【公開日】

平成13年1月30日(2001. 1. 30)

Technical

(54)【発明の名称】

難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

(51)【国際特許分類第7版】

C08L 69/00

C08K 5/42

C08L 83/04

【FI】

C08L 69/00

C08K 5/42

C08L 83/04

【請求項の数】

7

【出願形態】

OL

【全頁数】

9

【テーマコード(参考)】

4J002

【Fターム(参考)】

4J002 CG01W CG01X CG03W CP033 CP063

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 26704 (P2001 - 26704A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13 year January 30 days (2001.1 . 30)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13 year January 30 days (2001.1 . 30)

(54) [Title of Invention]

FLAME-RESISTANT POLYCARBONATE RESIN
COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08L 69/00

C08K 5/42

C08L 83/04

[FI]

C08L 69/00

C08K 5/42

C08L 83/04

[Number of Claims]

7

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

9

[Theme Code (For Reference)]

4 J002

[F Term (For Reference)]

4 J002 CG01W CG01X CG03W CP 033 CP 063 EV256

JP2001026704A

2001-1-30

EV256 FD133 FD136 GN00 GQ00

FD133 FD136 GN00 GQ00

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平11-198476

Japan Patent Application Hei 11 - 198476

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成11年7月13日(1999. 7. 13)

1999 July 13 days (1999.7. 13)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

594137579

594137579

【氏名又は名称】

[Name]

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社

MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP. (DB 69-164-9669)

【住所又は居所】

[Address]

東京都中央区京橋一丁目1番1号

Tokyo Prefecture Chuo-ku Kyobashi 1-1-1

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

石井 一彦

Ishii Kazuhiko

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

Inside of Kanagawa Prefecture Hiratsuka City Higashi Yawata 5-6-2 Mitsubishi Engineering Plastics Corp. (DB 69-164-9669) technology center

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

三村 邦年

Mimura Kunitoshi

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

Inside of Kanagawa Prefecture Hiratsuka City Higashi Yawata 5-6-2 Mitsubishi Engineering Plastics Corp. (DB 69-164-9669) technology center

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

宮島 崇

Miyajima bulk

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

Inside of Kanagawa Prefecture Hiratsuka City Higashi Yawata 5-6-2 Mitsubishi Engineering Plastics Corp. (DB 69-164-9669) technology center

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】

[Identification Number]

100084320

100084320

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

佐々木 重光

Sasaki Shigemitsu

Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

高湿度条件下におかれた場合でも加水分解し難く、耐湿性が改良され、透明性、耐衝撃性、耐熱性、熱安定性などに優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供すること。

hydrolysis it is difficult to do even with when it is placed under the high humidity condition, offer flame-resistant polycarbonate resin composition to which moisture resistance is improved, is superior in transparency、 impact resistance、 heat resistance、 thermal stability etc.

【解決手段】

[Means to Solve the Problems]

直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂 0~80 重量%と、構造粘性指数Nが1.2以上の芳香族ポリカーボネート樹脂 100~20 重量%の合計量 100 重量部に、オルガノポリシロキサン 0.1~15 重量部、および、有機スルホン酸金属塩 0.01~5 重量部をそれぞれ配合してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物において、前記オルガノポリシロキサンが、重量平均分子量が 400~1500 で、分子中に必須置換基としてフェニル基を有し、かつ、オルガノオキシ基の含有量が 5 重量%未満であることを特徴とする、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

straight chain aromatic polycarbonate resin 0~80 weight% and structural viscosity exponential N in total amount 100 parts by weight of aromatic polycarbonate resin 100~20 weight% of 1.2 or more, combining organopolysiloxane 0.1~15 parts by weight、 and organic metal sulfonate salt 0.01- 5 parts by weight respectively, in flame-resistant polycarbonate resin composition which becomes, aforementioned organopolysiloxane, weight average molecular weight with 400 - 1500, to have phenyl group in molecule as necessary substituent, at same time, content of organo oxy group is under 5 weight%, it makes feature, the flame-resistant polycarbonate resin composition.

【効果】

[Effect(s)]

上記課題が解決される。

Above-mentioned problem is solved.

Claims

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】

[Claim 1]

直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂 0~80 重量%と、構造粘性指数Nが1.2以上の芳香族ポリカーボネート樹脂 100~20 重量%とよりなる基体樹脂の合計量 100 重量部に、オルガノポリシロキサン 0.1~15 重量部、および有機スルホン酸金属塩 0.01~5 重量部をそれぞれ配合してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物において、

In total amount 100 parts by weight of substrate resin where consists of with straight chain aromatic polycarbonate resin 0~80 weight% and structural viscosity exponential N aromatic polycarbonate resin 100~20 weight% of 1.2 or more, combining organopolysiloxane 0.1~15 parts by weight、 and organic metal sulfonate salt 0.01 - 5 parts by weight respectively, in flame-resistant polycarbonate resin

前記オルガノポリシロキサンが、重量平均分子量が 400~1500 で、分子中に必須置換基としてフェニル基を有し、かつ、オルガノオキシ基の含有量が5重量%未満であることを特徴とする、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 2】

直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が、16,000~30,000 である、請求項 1 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 3】

構造粘性指数 N が 1.2 以上の芳香族ポリカーボネート樹脂のそれぞれの粘度平均分子量が、16,000~100,000 である、請求項 1 または請求項 2 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 4】

オルガノポリシロキサンが、ケイ素原子に結合する全有機基、および、オルガノオキシ基の酸素原子を介してケイ素原子に結合する有機基を含む全置換基の合計重量に占めるフェニル基の割合が 30~70 重量%である、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】

オルガノポリシロキサンの残存オルガノオキシ基が、炭素数が 3~6 個の 2 級および/または 3 級のアルコキシ基である、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか一項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 6】

オルガノポリシロキサンが、分子中に Si-OH 基としての水酸基を 2 重量%以下の範囲で含有するものである、請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 7】

有機スルホン酸金属塩が、パーフルオロアルカン-スルホン酸金属塩である、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

composition which becomes, aforementioned organopolysiloxane, weight average molecular weight with 400- 1500, to have phenyl group in molecule as necessary substituent, at the same time, content of organo oxy group is under 5 weight%, it makes feature, the flame-resistant polycarbonate resin composition.

[Claim 2]

flame-resistant polycarbonate resin composition. where viscosity average molecular weight of straight chain aromatic polycarbonate resin is, 16,000 -30,000 states in Claim 1

[Claim 3]

flame-resistant polycarbonate resin composition. where structural viscosity exponential N is, respective viscosity average molecular weight of aromatic polycarbonate resin of 1.2 or more, 16,000 - 100,000 states in Claim 1 or Claim 2

[Claim 4]

organopolysiloxane, through all organic group、 and oxygen atom of organo oxy group which are connected to silicon atom, ratio of phenyl group which is occupied in the total weight of all substituted basis which includes organic group which is connected to silicon atom is 30 - 70 weight%, flame-resistant polycarbonate resin composition. which is stated in any Claim of Claim 1 through Claim 3

[Claim 5]

Remains organo oxy group of organopolysiloxane, carbon number is alkoxy group of secondary and/or tertiary 3 - 6, flame-resistant polycarbonate resin composition. which is stated in any Claim of Claim 1 through Claim 4

[Claim 6]

organopolysiloxane, is something which contains hydroxy group as Si- OH group in range of 2 wt% or less in molecule, flame-resistant polycarbonate resin composition. which is stated in the any Claim of Claim 1 through Claim 5

[Claim 7]

organic metal sulfonate salt, is perfluoroalkane-metal sulfonate salt, flame-resistant polycarbonate resin composition. which is stated in the any Claim of Claim 1 through Claim 6

[Description of the Invention]

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

さらに詳しくは、この難燃性樹脂組成物からの成形品が高湿度条件下に置かれた場合でも加水分解し難く、耐加水分解性(耐湿性)が改良され、さらに燃焼時の滴下防止性の改良された難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート樹脂は優れた機械的性質を有しており、自動車分野、OA 機器分野、電気・電子分野をはじめその他の工業分野においても、部品製造用材料として広く利用されている。

一方、OA 機器、家電製品等の用途を中心に、部品製造用材料としての合成樹脂材料には難燃化の要望が強く、これらの要望に応えるために多数の難燃剤、難燃化した樹脂組成物が開発され提案されている。

【0003】

ポリカーボネート樹脂を難燃化するには、従来、主にハロゲンを含む化合物が使用されていた。

ハロゲンを含む化合物は、これを配合した樹脂組成物の熱安定性を低下させたり、成形機のスクリーや成形金型などを腐食させるなどの欠点があるほか、近年は、環境汚染などの問題があるので、ハロゲンを含む化合物の減量を目的として、例えばリン酸エステル系化合物、またはリン酸エステル系化合物とフェノール系安定剤とを併用した難燃性組成物が提案されている。

しかし、こうした難燃性ポリカーボネート樹脂組成物においては、耐衝撃性や熱安定性が低下するという欠点があった。

【0004】

基体樹脂にハロゲンを含むしない化合物を配合して難燃化する技術として、例えば基体樹脂のポリカーボネート樹脂に、パーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ(土類)金属塩と、置換基としてアルコキシ基、ビニル基およびフェニル基を有する有機シロキサンとを配合した難燃性組成物が提案されている(特許第 2719486 号公報参

[Technological Field of Invention]

this invention regards flame-resistant polycarbonate resin composition.

Furthermore details are difficult to do hydrolysis even with when the molded article from this flame resistant resin composition is placed under high humidity condition, hydrolysis resistance (moisture resistance) is improved, furthermore regards flame-resistant polycarbonate resin composition where drip prevention characteristic when burning is improved.

[0002]

[Prior Art]

Is utilized widely as material for parts manufacture polycarbonate resin has had the mechanical property which is superior, regarding other industry field including the automobile field, OA equipment field、 electrical and electronics fields.

On one hand, OA equipment、 household appliance product or other application resin composition which multiple flame retardant、 flame retardation is done is developed in order in center, demand of flame retardation is strong to synthetic resin material , as material for parts manufacture to answer to these demands and is proposed.

[0003]

flame retardation to do polycarbonate resin, until recently, compound which contains halogen mainly was used.

As for compound which contains halogen, thermal stability of resin composition which combines this it decreases, screw and besides there is a or other deficiency which corrodes, recently, there is a environmental contamination or other problem, for example phosphate ester-based compound、 or the flame-resistant composition which jointly uses phosphate ester-based compound and phenol type stabilizer has been proposed because mold etc of molding machine with reduced amount of compound which contains halogen as objective.

But, there was a deficiency that impact resistance and thermal stability decrease regarding such flame-resistant polycarbonate resin composition.

[0004]

Combining compound which does not contain halogen in substrate resin, the flame-resistant composition which combines organic siloxane which possesses alkoxy group、 vinyl group and phenyl group as perfluoroalkylsulfonic acid alkali (earth) metal salt and substituent is proposed to polycarbonate resin of the for example substrate resin, as technology which flame retardation it does, (Patent No.

照)。

この刊行物に記載の発明は、基体樹脂に置換基としてビニル基を含有した有機シロキサンを配合することによって難燃性を改良することを目論んでいる。

しかしこの樹脂組成物では、使用される有機シロキサンの詳細な構造は記載されておらず、また、得られる樹脂組成物の耐湿性の改良効果は十分とはいえない。

【0005】

他方、特開平 10-139964 号公報には、芳香環を有する非シリコン樹脂に、難燃剤として機能する重量平均分子量が 1 万~27 万の範囲のシリコン樹脂を添加した難燃性樹脂組成物が記載されている。

この刊行物に記載の難燃性樹脂組成物では、基体樹脂である芳香環を有する非シリコン樹脂の難燃性は改良されるが、配合されるシリコン樹脂の分子量が高いため、この分子量の高いシリコン樹脂をポリカーボネート樹脂に配合する場合には、ポリカーボネート樹脂自体が本来持っている透明性を損なうという欠点がある。

また、アルコキシ基を有するシリコン樹脂のアルコキシ基の含有量が高いと、難燃性樹脂組成物またはこれから得られる成形品を高湿度条件下に置いた場合に、容易に吸湿して透明性を大幅に損なう(耐湿性に劣る)という問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、次のとおりである。

1.高湿度条件下に置かれた場合でも加水分解し難い、耐加水分解性(耐湿性)の改良された難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供すること。

2.耐衝撃性、耐熱性、熱安定性などに優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供すること。

3.ハロゲンを含む化合物の使用量を可及的に少なくして、成形機スクリーや成形金型などの腐食の問題を大幅に改良した難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供すること。

【0007】

2719486 disclosure reference).

As for invention which is stated in this publication , to substrate resin the flame resistance is improved eye theory is is organic siloxane which contains vinyl group as substituent is combined with .

But with this resin composition, as for detailed structure of organic siloxane which is used without being stated, in addition, fully you cannot call improvement effect of moisture resistance of resin composition which is acquired.

[0005]

In nonsilicone resin which possesses aromatic ring, flame resistant resin composition where the weight average molecular weight which functions as flame retardant adds silicone resin of range 10,000 -270,000 is stated in other、Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-139964 disclosure .

With flame resistant resin composition which is stated in this publication , as for flame resistance of the nonsilicone resin which possesses aromatic ring which is a substrate resin it is improved, but because molecular weight of silicone resin which is combined is high, when the silicone resin where this molecular weight is high is combined to polycarbonate resin, there is a deficiency that polycarbonate resin itself originally impairs transparency which it has.

In addition, when content of alkoxy group of silicone resin which possesses alkoxy group is high, when flame resistant resin composition or molded article which is acquired from now on is put under high humidity condition, absorbed moisture doing easily, greatly it impairs transparency, (It is inferior to moisture resistance.) with there is a problem which is said.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

objective of this invention is as follows.

hydrolysis it is difficult to do even with when it is placed under 1. high humidity condition, offer flame-resistant polycarbonate resin composition where hydrolysis resistance (moisture resistance) is improved.

Offer flame-resistant polycarbonate resin composition which is superior in 2. impact resistance、heat resistance、thermal stability etc.

Decreasing amount used of compound which includes 3. halogen if possible, offer flame-resistant polycarbonate resin composition which problem of molding machine screw and mold or other corrosion the greatly is improved.

[0007]

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、本発明では、直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂 0~80 重量%と、構造粘性指数 N が 1.2 以上の芳香族ポリカーボネート樹脂 100~20 重量%とよりなる基体樹脂の合計量 100 重量部に、オルガノポリシロキサン 0.1~15 重量部、および有機スルホン酸金属塩 0.01~5 重量部をそれぞれ配合してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物において、前記オルガノポリシロキサンの、重量平均分子量が 400~1500 で、分子中に必須置換基としてフェニル基を有し、かつ、オルガノオキシ基の含有量が 5 重量%未満であることを特徴とする、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【0008】

【発明の実施の態様】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における芳香族ポリカーボネート樹脂は、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の基体樹脂を構成するもので、芳香族ヒドロキシ化合物またはこれと少量のポリヒドロキシ化合物を、ホスゲンまたは炭酸のジエステルと反応させることによって製造され、分岐していてもよい熱可塑性芳香族ポリカーボネート重合体または共重合体である。

この樹脂の製造方法は特に限定されるものではなく、ホスゲン法(界面重合法)、または、溶融法(エステル交換法)などの従来法によって製造することができる。

さらに、溶融法で末端基の OH 基量を調整して製造された芳香族ポリカーボネート樹脂であってもよい。

【0009】

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(=ビスフェノール A)、テトラメチルビスフェノール A、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-P-ジイソプロピルベンゼン、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルなどが挙げられる。

これらの中でも特に好ましいのは、ビスフェノール A である。

【0010】

芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量を調節するには、一価の芳香族ヒドロキシ化合物を用いればよく、m-および p-メチルフェノール、m-および p-プロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、

[Means to Solve the Problems]

In order to solve above-mentioned problem, with this invention, in the total amount 100 parts by weight of substrate resin where consists of with straight chain aromatic polycarbonate resin 0~80 weight% and structural viscosity exponential N aromatic polycarbonate resin 100~20 weight% of 1.2 or more, combining the organopolysiloxane 0.1~15 parts by weight, and organic metal sulfonate salt 0.01 - 5 parts by weight respectively, in flame-resistant polycarbonate resin composition which becomes, aforementioned organopolysiloxane, weight average molecular weight with 400 - 1500, It possesses phenyl group in molecule as necessary substituent, at the same time, content of organo oxy group is under 5 weight%, it makes feature, flame-resistant polycarbonate resin composition is offered.

[0008]

[Embodiment of the Invention]

Below, this invention is explained in detail.

It is a thermoplastic aromatic polycarbonate polymer or copolymer where aromatic polycarbonate resin in this invention being something which forms substrate resin of flame-resistant polycarbonate resin composition, is produced aromatic hydroxy compound or this and polyhydroxy compound of trace, it reacts with diester of phosgene or carbon dioxide by , is possible to have diverged.

manufacturing method of this resin is not something which especially is limited, phosgene method (interfacial polymerization method), or, it can produce with melt method (transesterification method) or other prior art method.

Furthermore, adjusting OH group quantity of end group with melt method, it is good even with aromatic polycarbonate resin which is produced.

[0009]

As aromatic dihydroxy chemical compound, 2 and 2-bis (4-hydroxyphenyl) propane (=bisphenol A), the tetramethyl bisphenol A, bis (4-hydroxyphenyl) you can list -P-diisopropyl benzene, hydroquinone, resorcinol, 4, 4'-dihydroxy biphenyl etc.

Fact that especially it is desirable even among these is the bisphenol A.

[0010]

molecular weight of aromatic polycarbonate resin is adjusted, if aromatic hydroxy compound of monovalent should have been used, m- and p- methyl phenol, m- and p- propyl phenol, p- t- butylphenol, and p- long chain alkyl

ル、および p-長鎖アルキル置換フェノールなどが挙げられる。

【0011】

芳香族ポリカーボネート樹脂として好ましいのは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから誘導されるポリカーボネート樹脂、または2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと他の芳香族ジヒドロキシ化合物とから誘導されるポリカーボネート共重合体が挙げられる。

芳香族ポリカーボネート樹脂は、原料成分の異なる2種以上の重合体および/または共重合体の混合物であってもよい。

難燃性をさらに高める目的で、前記の芳香族ジヒドロキシ化合物に、スルホン酸テトラアルキルホスホニウムが1個以上結合した化合物、および/または、シロキサン構造を有するポリマーあるいはオリゴマーを共重合させるとができる。

【0012】

直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は、メチレンクロライドを溶媒として用い、温度25 deg Cで測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量が、16,000~30,000の範囲のものが好適であり、中でも特に好ましいのは18,000~26,000の範囲のものである。

この直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂の構造粘性指数Nは、好ましくは1.1以下である。

【0013】

難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の基体樹脂を構成する、構造粘性指数Nが1.2以上の芳香族ポリカーボネート樹脂としては、分岐状芳香族ポリカーボネート樹脂が挙げられ、特開平8-259687、特開平8-245782に記載されているように、触媒の条件または製造条件を選択することにより、分岐剤を添加することなく、熔融法(エステル交換法)によって、構造粘性指数が高く、加水分解安定性に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂を得ることができる。

【0014】

本発明において「構造粘性指数N」とは、文献(小野木重治著、化学者のためのレオロジー、第15~16頁)に記載の式(1.15)および式(1.17)より応力 σ を消去し、数式より所定の γ の2点間を直進近似して、傾き $(1-N)/N$ およびNを求める。

substituted phenol etc can list.

[0011]

As for being desirable as aromatic polycarbonate resin, 2 and 2-bis polycarbonate resin, which is induced from (4-hydroxyphenyl) propane or 2 and 2-bis you can list polycarbonate copolymer which is induced from (4-hydroxyphenyl) propane and other aromatic dihydroxy chemical compound.

aromatic polycarbonate resin is good even with blend of polymer and/or copolymer of 2 kinds or more where starting material component differs.

With objective which furthermore raises flame resistance, in the aforementioned aromatic dihydroxy chemical compound, sulfonic acid tetraalkyl phosphonium one or more copolymerizes polymer or oligomer which possesses compound, and/or, siloxane structure which is connected, but it is possible.

[0012]

viscosity average molecular weight which is converted, those of range of 16,000 - 30,000 being ideal from solution viscosity to which molecular weight of straight chain aromatic polycarbonate resin used methylene chloride was measured with temperature 25 deg C as solvent, fact that especially it is desirable even among them is something of range 18,000 - 26,000.

structural viscosity exponential N of this straight chain aromatic polycarbonate resin is preferably 1.1 or less.

[0013]

substrate resin of flame-resistant polycarbonate resin composition is formed, structural viscosity exponential N you can list branched aromatic polycarbonate resin as aromatic polycarbonate resin of 1.2 or more, as stated in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-259687, Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-245782, with melt method (transesterification method), structural viscosity exponent is high without adding the branching agent by selecting condition or manufacturing condition of catalyst, aromatic polycarbonate resin which is superior in hydrolytic stability can be acquired.

[0014]

Regarding to this invention, "structural viscosity exponential N" with, formula which is stated in the literature (Ono wooden Shigeharu work, rheology, 15th~16 page for chemistry person) (1.15) and formula (1.17) from it eliminates stress; si, from the mathematical formula between 2 points of predetermined; ga it advances straight

傾きについては、粘度挙動が大きく異なる低せん断域で評価することができる。

因みに、 $\gamma = 12.16 \text{ sec}^{-1}$ および $\gamma = 24.32 \text{ sec}^{-1}$ の η から N 値を決定することができる。

【0015】

【数 1】

$$D = \gamma = a \sigma^N \quad (1.15)$$

【0016】

【数 2】

$$\eta a = \sigma / D = \sigma / \gamma \quad (1.17)$$

【0017】

【数 3】

$$\gamma = a \eta^N \gamma^N$$

【0018】

【数 4】

$$\eta = (1/a)^{1/N} \gamma^{(1-N)/N}$$

【0019】

【数 5】

$$\text{Log } \eta = (1-N) / N \text{Log } \gamma + C$$

【0020】

(上記の数式において、N は構造粘性指数、a は定数、 ηa は見かけの粘度、 η は粘度をそれぞれ意味する。)

【0021】

なお、構造粘性指数 N が 1.2 以上の芳香族ポリカーボネート樹脂を、熔融法で製造する際に分岐剤を使用することもできる。

さらに必要に応じ、例えば、前記芳香族ジヒドロキシ化合物の一部に代えて、次に挙げる化合物を使用することもできる。

化合物の具体例としては、フロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、

closely resembles, seeks slope $(1 - N) / N$ and N.

Concerning slope, evaluation it is possible in low plug limits where viscosity behavior differs largely.

In association, N value can be decided from the;et with the;ga= 12.16 s^{-1} and the;ga = 24.32 s^{-1} .

[0015]

[Mathematical Formula 1]

[0016]

[Mathematical Formula 2]

[0017]

[Mathematical Formula 3]

[0018]

[Mathematical Formula 4]

[0019]

[Mathematical Formula 5]

[0020]

(In above-mentioned mathematical formula, as for N structural viscosity exponent, as for a as for constant, ;et a as for viscosity, ;et of apparent viscosity is meant respectively.)

[0021]

Furthermore, structural viscosity exponential N aromatic polycarbonate resin of 1.2 or more, with melt method production る can also use branching agent occasion.

Furthermore replacing to portion of for example aforementioned aromatic dihydroxy chemical compound according to need, it can also use compound which you list next.

As embodiment of compound, phloroglucinol, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri (4 -hydroxyphenyl) heptene-2, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri (4 -hydroxyphenyl) heptane,

ル)ヘプタン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどで示されるポリヒドロキシ化合物、または、3,3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)、5-クロルイサチンビスフェノール、5,7-ジクロルイサチンビスフェノール、5-ブロムイサチンビスフェノールなどが挙げられる。その使用量は 0.01~10 モル%の範囲であり、特に好ましいのは 0.1~2 モル%の範囲である。)

【0022】

ホスゲン法(界面法)においても同様に、前記芳香族ジヒドロキシ化合物の一部に代えて上記に挙げる化合物を使用することにより、分岐状芳香族ポリカーボネート樹脂を得ることができる。

【0023】

構造粘性指数 N が 1.2 以上の芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は、メチレンクロライドを溶媒として用い、温度 25 deg C で測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量が、16,000~100,000 の範囲のものが好適であり、中でも特に好ましいのは 18,000~30,000 の範囲のものである。

【0024】

本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の基体樹脂は、直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂 0~80 重量%と、構造粘性指数 N が 1.2 以上の芳香族ポリカーボネート樹脂 20~100 重量%とよりなる。

なお、樹脂組成物の耐衝撃性、流動性などを勘案すると、構造粘性指数 N の高い芳香族ポリカーボネート樹脂を配合するのが好ましい。

【0025】

本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、上記の基体樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂に、特定構造のオルガノポリシロキサンが配合されてなる。

特定構造のオルガノポリシロキサンは、分子中に必須の置換基としてフェニル基を含有するものを使用する。

なお、置換基としてはフェニル基以外のものを含有していてもよい。

2,6-dimethyl-2,4,6-tri (4 -hydroxyphenyl heptene-3、1,3,5-tri polyhydroxy compound、 which is shown with (4 -hydroxyphenyl) benzene、1,1, 1- tri (4 -hydroxyphenyl) ethane etc or, 3and 3 -bis (4 -hydroxy aryl) oxy indole (=isatin bisphenol), you can list 5 -chloro isatin bisphenol、5,7-dichlor isatin bisphenol、5-bromo isatin bisphenol etc. As for amount used in range of 0.01 - 10 mole %, as for especially beingdesirable it is a range of 0.1 - 2 mole %.)

【0022】

In same way, replacing to portion of aforementioned aromatic dihydroxy chemical compound regarding phosgene method (Boundary method), it can acquire branched aromatic polycarbonate resin by using compound which you list on description above.

【0023】

viscosity average molecular weight which is converted, those of range of 16,000 - 100,000 beingideal from solution viscosity to which structural viscosity exponential N as for the molecular weight of aromatic polycarbonate resin of 1.2 or more, used methylene chloride was measured with the temperature 25 deg C as solvent, fact that especially it is desirable evenamong them is something of range 18,000 - 30,000.

【0024】

As for substrate resin of flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to this invention, consists ofwith straight chain aromatic polycarbonate resin 0~80 weight% and structural viscosity exponential N the aromatic polycarbonate resin 20~100 weight% of 1.2 or more.

Furthermore, when impact resistance、 flow property etc of resin composition is considered, it isdesirable to combine aromatic polycarbonate resin where structural viscosity exponential N ishigh.

【0025】

flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to this invention becomes, in aromatic polycarbonate resin of theabove-mentioned substrate resin, organopolysiloxane of specific structure being combined.

organopolysiloxane of specific structure uses those which contain phenyl group asnecessary substituent in molecule.

Furthermore, it is possible to contain anything except phenyl group as substituent.

オルガノポリシロキサンの置換基としてのフェニル基は、オルガノポリシロキサンと芳香族ポリカーボネート樹脂との相溶性を向上させ、かつ、樹脂組成物の難燃性を向上させるように機能する。

【0026】

上記のオルガノポリシロキサンは、GPC 法によって測定した重量平均分子量が 400~1500 の範囲のものから選ぶものとする。

オルガノポリシロキサンの分子量が 400 未満であると、低分子量体の含有量が多くなって、基体樹脂のポリカーボネート樹脂と熔融混合する際に系外に揮発する成分が多くなり、難燃効果が発揮されず好ましくないし、他方分子量が 1500 を越えると、基体樹脂への分散性が不良となって、最終的に得られる難燃性樹脂組成物から得られる成形品の透明性、衝撃強度が低下すると共に、燃焼時の表面移行性が悪くなって、期待される燃焼効果が発揮されず好ましくない。

オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、好ましくは 400~1400 であり、より好ましくは 500~1300 である。

【0027】

オルガノポリシロキサンが、ケイ素原子に結合する全有機基、および、オルガノオキシ基の酸素原子を介してケイ素原子に結合する有機基を含む全置換基の合計重量に占めるフェニル基の割合が、30~70 重量%の範囲となるように選ぶのが好ましい。

オルガノポリシロキサン分子中の全置換基に占めるフェニル基の割合が 30 重量%未満であると、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の難燃効果が十分に発揮されず、しかも基体樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂との相溶性が低下して不均一な分散となり、この難燃性樹脂組成物から得られる成形品の外観(透明性)、耐衝撃性などが低下する原因となる。

他方、全置換基に占めるフェニル基の割合が 70 重量%を越えると、基体樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂との相溶性が高くなりすぎて、燃焼時の表面移行性が悪くなり、この場合も難燃効果が低下してしまう。

【0028】

オルガノポリシロキサンは、さらに分子中に占めるアルコキシ基の含有量が 5 重量%未満のもの

As for phenyl group as substituent of organopolysiloxane, compatibility of organopolysiloxane and aromatic polycarbonate resin improving, at same time, in order flame resistance of resin composition to improve, it functions.

[0026]

Above-mentioned organopolysiloxane does weight average molecular weight which was measured with the GPC method chooses from those of range 400 - 1500.

When molecular weight of organopolysiloxane is under 400, content of low molecular weight substance becoming many, when polycarbonate resin and melting and mixing of substrate resin doing, the component which volatilization is done becomes many in outside the system, flame retarding effect is not shown and is not desirable and, when other molecular weight exceeds 1500, the dispersibility to substrate resin becoming defect, As finally transparency、 impact strength of molded article which is acquired from flame resistant resin composition which is acquired decreases, surface migration behavior when burning becoming bad, the combustion effect which is expected is not shown and is not desirable.

weight average molecular weight of organopolysiloxane, with preferably 400~1400 , is more preferably 500~1300.

[0027]

organopolysiloxane, through all organic group、 and oxygen atom of organo oxy group which are connected to silicon atom, in order ratio of phenyl group which is occupied in total weight of all substituted basis which includes organic group which is connected to silicon atom, to become range of 30 - 70 weight%, it is desirable to choose.

When ratio of phenyl group which is occupied in all substituted basis in organopolysiloxane molecule is under 30 weight%, finally flame retarding effect of flame resistant resin composition which is acquired is not shown in fully, furthermore compatibility of aromatic polycarbonate resin of the substrate resin decreases becomes nonuniform dispersion, external appearance of molded article which is acquired from this flame resistant resin composition (transparency), becomes cause where impact resistance etc decreases.

When ratio of phenyl group which is occupied in other、 all substituted basis exceeds 70 weight%, compatibility of aromatic polycarbonate resin of substrate resin becoming too high, the surface migration behavior when burning is bad or, in this case flame retarding effect decreases.

[0028]

As for organopolysiloxane, furthermore content of alkoxy group which is occupied in molecule those under 5 weight% is

が好ましい。

このオルガノポリシロキサン中のアルコキシ基は、燃焼時のドリップを抑える効果を発揮するものであるが、他方、難燃性樹脂組成物またはこれから得られる成形品を高湿度条件下に置いた場合には、吸湿水分と加水分解反応してアルコールを生成させ、耐湿性に劣り、成形品の透明性を損なう虞れがある。

従って、耐湿性という観点からは、オルガノポリシロキサンの分子中のアルコキシ基含有量を 5 重量%未満として、上記の加水分解反応に寄与するアルコキシ基の量を少なくすることによって、難燃性樹脂組成物またはこれから得られる成形品の耐湿性を大幅に向上させることが可能で、透明性に優れた成形品を得ることができる。

【0029】

また、このように分子中にフェニル基を含有し、アルコキシ基含有量を 5 重量%未満のオルガノポリシロキサンは、本質的に非反応性のものであり、高耐熱性を有することから、300 deg C 以下の温度範囲においてはほとんどその構造が変化しないため、再使用(リサイクル)が可能な難燃性ポリカーボネート樹脂成形品製造用の原料樹脂とすることができる。

アルコキシ基は、その反応性および難燃性の観点から、イソプロポキシ基、2-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などから選択される炭素数が 3~6 個の 2 級、および/または、3 級のアルコキシ基であるのが好ましい。

【0030】

さらに、オルガノポリシロキサンは、その分子中に含む Si-OH 基としての水酸基の含有量が 2 重量%以下のものが好ましい。

これは、分子中に含む水酸基の含有量が 2 重量%を越えると、基体のポリカーボネート樹脂と熔融混合する際に、Si-OH 基間での縮合反応が起こり易く、オルガノポリシロキサンが高分子量化し、分散性が不良となり、最終的に得られる難燃性樹脂組成物および成形品の透明性、衝撃強度低下の原因となると共に、燃焼時の表面移行性が悪くなって難燃性も低下するからである。

【0031】

本発明で必須成分とするオルガノポリシロキサンは、従来から知られている方法によって容易

desirable.

alkoxy group in this organopolysiloxane is something which shows effect which holds down drip when burning, but when other, flame resistant resin composition or molded article which is acquired from now on is put under high humidity condition, absorbed moisture and hydrolysis reaction doing, forming alcohol, being inferior to the moisture resistance, there is a concern which impairs transparency of molded article.

Therefore, from viewpoint, moisture resistance, it decreases quantity of the alkoxy group which contributes to above-mentioned hydrolysis reaction with alkoxy group-containing quantity in molecule of organopolysiloxane as under 5 weight%, molded article which flame resistant resin composition or moisture resistance of molded article which is acquired from now on the greatly improves with, possible being, is superior in transparency can be acquired.

[0029]

In addition, this way phenyl group is contained in molecule, is the organopolysiloxane under 5 weight%, essential with those of unreactive, from fact that it possesses high heat resistance, regarding temperature range of 300 deg C or less because for most part structure it does not change, can designate alkoxy group-containing quantity as starting material resin of flame resistance polycarbonate resin formation item production where reuse (recycle) is possible.

As for alkoxy group, from reactivity and viewpoint of flame resistance, it is desirable for carbon number which is selected from isopropoxy group, 2-butoxy group, t-butoxy group, cyclohexyloxy group etc to be the alkoxy group of secondary, and/or, tertiary 3 - 6.

[0030]

Furthermore, as for organopolysiloxane, content of hydroxy group as Si-OH group which is included in molecule those of 2 wt% or less is desirable.

As this, when content of hydroxy group which is included in molecule exceeds 2 wt%, when polycarbonate resin and melting and mixing of substrate doing, the condensation reaction between Si-OH group is easy to happen, organopolysiloxane does molecular weight raising, dispersibility becomes defect, finally becomes cause of transparency, impact strength decrease of flame resistant resin composition and molded article which are acquired, surface migration behavior when burning becoming bad, because also flame resistance decreases.

[0031]

It can produce organopolysiloxane which is made essential ingredient with this invention, easily with method which is

に製造することができる。

すなわち、目的とするオルガノポリシロキサン分子の分子構造および分子量に従って、フェニル基を有するオルガノクロシラン類に適宜のアルコールと水を反応させた後、必要に応じて添加した有機溶媒、副生する塩酸や低沸分を除去することによって、フェニル基を含有するオルガノポリシロキサンを製造することができる。

また、フェニル基を有するアルコキシシラン類を出発原料とする場合には、同様に目的とするオルガノポリシロキサンの分子量に従って、所定量の水を添加して加水分解反応を進行させる方法によって製造することができ、この場合には、塩酸、酢酸などの酸触媒またはアンモニア、水酸化ナトリウムなどの塩基性触媒を使用することができる。

【0032】

また、この際には、各種シリル化剤を使用して、残存アルコキシ基の含有量を低下させると共に、生成する Si-OH 基をキャッピングすることが好ましく、副生するアルコールなどの不純物を除去することによって、同様にオルガノポリシロキサンを製造することができる。

いずれの場合においても、フェニル基の含有量、アルコキシ基の種類と含有量および分子量は、各原料の種類と使用量を選ぶことによって容易に調整することができる。

【0033】

オルガノポリシロキサンの分子中に含まれる置換基としてのフェニル基、アルコキシ基などは、NMR によって測定することができる。

分子中に含む Si-OH 基としての水酸基の含有量(重量%)は、グリニヤ法に従って、所定量のオルガノポリシロキサンをメチルグリニヤ試薬と反応させて、生成するメタンガスを定量することによって測定することができる。

【0034】

本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、基体樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂 100 重量部に対して、上記オルガノポリシロキサンを 0.1~15 重量部の範囲で配合する。

配合量が 0.1 重量部未満では最終的に得られる難燃性樹脂組成物の難燃効果が不十分であるし、15 重量部を越えた場合は、難燃効果の向上がみられないばかりでなく、衝撃強度などの

known from until recently.

Following to molecular structure and molecular weight of organopolysiloxane which is made the namely, objective, in organo chlorosilanes which possesses phenyl group it can produce organopolysiloxane which contains phenyl group organic solvent、 by-production which after reacting, according to need it adds appropriate alcohol and water it removes hydrochloric acid and low boiling fraction which it does due to .

In addition, when alkoxy silane which possesses phenyl group is designated as starting material, following to molecular weight of organopolysiloxane which is made objective in same way, adding water of predetermined amount, produces with the method which advances hydrolysis reaction to be possible, in this case, you can use hydrochloric acid、 acetic acid or other acid catalyst or ammonia、 sodium hydroxide or other basic catalyst.

[0032]

In addition, in this case, using various silylation, capping it does the Si- OH group which as it decreases, forms content of residual alkoxy group it is desirable , it can produce organopolysiloxane in same way it removes alcohol or other impurity which by-production it does with .

In which, types and content and molecular weight of content、 alkoxy group of the phenyl group choose types and amount used of each starting material, you can adjust easily with .

[0033]

It can measure phenyl group、 alkoxy group as substituent which is included in molecule of organopolysiloxane etc, with nmr .

Following to グ linear method, methane gas which reacting with methyl Grignard reagent, forms organopolysiloxane of predetermined amount quantification it does content (weight%) of the hydroxy group as Si- OH group which is included in molecule, it can measure due to .

[0034]

flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to this invention combines above-mentioned organopolysiloxane in range of 0.1 - 15 parts by weight vis-a-vis aromatic polycarbonate resin 100 parts by weight of substrate resin. .

compounded amount under 0.1 weight sections finally flame retarding effect of flame resistant resin composition which is acquired is insufficient when and, it exceeds 15 parts by weight, not only not being able to see improvement of flame

機械的特性が大幅に低下するので好ましくない。

オルガノポリシロキサン配合量は、好ましくは 0.2~10 重量部であり、より好ましくは 0.3~5 重量部である。

【0035】

本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、さらに、有機スルホン酸金属塩を配合する。

有機スルホン酸金属塩としては、脂肪族スルホン酸金属塩、芳香族スルホン酸金属塩などが挙げられる。

有機スルホン酸金属塩の金属としては、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属などが挙げられる。

アルカリ金属およびアルカリ土類金属としては、ナトリウム、リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムなどが挙げられる。

有機スルホン酸金属塩は、2 種以上の混合物であつてもよい。

【0036】

有機スルホン酸金属塩としては、パーフルオロアルカン-スルホン酸金属塩、芳香族スルホン酸金属塩などが挙げられる。

中でも好ましいのは、前者のパーフルオロアルカン-スルホン酸金属塩である。

パーフルオロアルカン-スルホン酸金属塩の具体例としては、パーフルオロアルカン-スルホン酸のアルカリ金属塩、パーフルオロアルカン-スルホン酸のアルカリ土類金属塩などが挙げられる。

中でも好ましいのは、炭素数が 1~8 個のパーフルオロアルカン基を有するスルホン酸アルカリ金属塩、炭素数が 1~8 個のパーフルオロアルカン基を有するスルホン酸アルカリ土類金属塩などである。

【0037】

パーフルオロアルカン-スルホン酸の具体例としては、パーフルオロメタン-スルホン酸、パーフルオロエタン-スルホン酸、パーフルオロプロパン-スルホン酸、パーフルオロブタン-スルホン酸、パーフルオロヘキサン-スルホン酸、パーフルオロヘプタン-スルホン酸、パーフルオロオクタン-スルホン酸などが挙げられる。

retarding effect, because impact strength or other mechanical property decreases greatly, it is not desirable.

compounded amount of organopolysiloxane, with preferably 0.2~10 parts by weight, is more preferably 0.3~5 parts by weight.

[0035]

flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to this invention, furthermore, combines organic metal sulfonate salt.

As organic metal sulfonate salt, you can list aliphatic metal sulfonate salt and aromatic metal sulfonate salt etc.

As metal of organic metal sulfonate salt, you can list preferably, alkali metal, alkaline earth metal etc.

As alkali metal and alkaline earth metal, you can list sodium, lithium, potassium, rubidium, cesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium and barium etc.

organic metal sulfonate salt is good even with blend of 2 kinds or more.

[0036]

As organic metal sulfonate salt, you can list perfluoroalkane-metal sulfonate salt and aromatic sulfone metal sulfonate salt etc.

Those where it is desirable even among them are perfluoroalkane-metal sulfonate salt of the former.

As embodiment of perfluoroalkane-metal sulfonate salt, you can list alkaline earth metal salt etc of the alkali metal salt, perfluoroalkane-sulfonic acid of perfluoroalkane-sulfonic acid.

Fact that it is desirable even among them is alkaline metal earth sulfonate etc where alkali metal sulfonate, carbon number where carbon number has perfluoroalkane basis 1 - 8 has perfluoroalkane basis 1 - 8.

[0037]

As embodiment of perfluoroalkane-sulfonic acid, you can list perfluoro methane -sulfonic acid, perfluoroethane-sulfonic acid, perfluoro propane-sulfonic acid, perfluoro butane-sulfonic acid, perfluorohexane-sulfonic acid, perfluoroheptane-sulfonic acid, perfluorooctane-sulfonic acid etc.

スルホン酸などが挙げられる。

【0038】

芳香族スルホンスルホン酸金属塩としては、好ましくは、芳香族スルホンスルホン酸アルカリ金属塩、芳香族スルホンスルホン酸アルカリ土類金属塩などが挙げられ、芳香族スルホンスルホン酸アルカリ金属塩、芳香族スルホンスルホン酸アルカリ土類金属塩は重合体であってもよい。

【0039】

芳香族スルホンスルホン酸金属塩の具体例としては、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸のナトリウム塩、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸のカリウム塩、4・4'-ジブロモジフェニル-スルホン-3-スルホンのナトリウム塩、4・4'-ジブロモジフェニル-スルホン-3-スルホンのカリウム塩、4-クロロ-4'-ニトロジフェニルスルホン-3-スルホン酸のカルシウム塩、ジフェニルスルホン-3・3'-ジスルホン酸のジナトリウム塩、ジフェニルスルホン-3・3'-ジスルホン酸のジカリウム塩などが挙げられる。

【0040】

有機スルホン酸金属塩の配合量は、基体樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂 100 重量部に対し、0.01~5 重量部の範囲で選ぶものとする。

有機スルホン酸金属塩の配合量が 0.01 重量部未満であると、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の難燃性が充分でなく、5 重量部を越えると熱安定性が低下し、いずれも好ましくない。

有機スルホン酸金属塩の配合量は、上記範囲の中では 0.01~4 重量部が好ましく、特に好ましいのは 0.02~3 重量部である。

【0041】

本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じて、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤などの安定剤、顔料、染料、滑剤、上記以外の難燃剤、滴下防止剤、離型剤、撓動性改良剤などの添加剤、ガラス繊維、ガラスフレーク、炭素繊維、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、ウイスキーなどの強化材、または基体樹脂を構成する芳香族ポリカーボネート樹脂以外の他の熱可塑性樹脂を添加配合することができる。

【0042】

[0038]

As aromatic sulfone metal sulfonate salt, you can list preferably, aromatic sulfone alkali metal sulfonate, aromatic sulfone alkaline metal earth sulfonate etc, aromatic sulfone alkali metal sulfonate, aromatic sulfone alkaline metal earth sulfonate is good even with polymer.

[0039]

As embodiment of aromatic sulfone metal sulfonate salt, you can list di potassium salt etc of the disodium salt, diphenylsulfone-3,3'-disulfonic acid of calcium salt, diphenylsulfone-3,3'-disulfonic acid of potassium salt, 4-chloro-4'-nitro diphenylsulfone-3-sulfonic acid of sodium salt, 4,4'-dibromobiphenyl-sulfone-3-sulfone of potassium salt, 4,4'-dibromobiphenyl-sulfone-3-sulfone of sodium salt, diphenylsulfone-3-sulfonic acid of diphenylsulfone-3-sulfonic acid.

[0040]

compounded amount of organic metal sulfonate salt we choose in range of 0.01 - 5 parts by weight vis-a-vis aromatic polycarbonate resin 100 parts by weight of substrate resin.

When compounded amount of organic metal sulfonate salt is under 0.01 part by weight, when finally flame resistance of flame resistant resin composition which is acquired not to be a satisfactory, it exceeds 5 parts by weight, thermal stability decreases, none is desirable.

Fact that as for compounded amount of organic metal sulfonate salt, in above-mentioned range 0.01 - 4 parts by weight are desirable, especially are desirable is 0.02 - 3 parts by weight.

[0041]

It can add can combine other thermoplastic resin other than aromatic polycarbonate resin which forms flame retardant, drip preventing agent, mold release, lubricity modifier or other additive, glass fiber, glass flake, carbon fiber, potassium titanate, aluminum borate, whisker or other reinforcement, or substrate resin other than according to need, ultraviolet absorber, antioxidant, heat stabilizer or other stabilizer, pigment, dye, lubricant, description above in the flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to this invention.

[0042]

配合できる他の熱可塑性樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン 6、ナイロン 6・6 などのポリアミド系樹脂、ゴム強化ポリスチレン、ABS 樹脂などのスチレン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂が挙げられる。

他の熱可塑性樹脂の樹脂の配合量は、最終的に得られる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の 40 重量%以下、より好ましくは 30 重量%以下である。

【0043】

本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、その主成分となる基体樹脂はハロゲンを含まない芳香族ポリカーボネート樹脂であるのが好ましく、またこの基体樹脂に配合される各成分もハロゲンを含む化合物を極力少なくするか、非ハロゲンの化合物とするのが好ましい。

このようなハロゲンを含む化合物を極力少なくしたか、非ハロゲンの化合物とした難燃性樹脂組成物は、熱安定性、耐衝撃性や耐熱性の低下が少なく、成形機のスクリーや成形金型の腐食の問題、環境汚染の問題も生じこり難くなり好ましい。

【0044】

本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の調製方法には、特に制限はなく、例えば、(1)基体樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂、オルガノポリシロキサンおよびスルホン酸金属塩、さらに必要に応じ、他の添加剤などをそれぞれ所定量秤量し、一括混合して熔融混練する方法、(2)基体樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂、オルガノポリシロキサンおよびスルホン酸金属塩などをあらかじめ熔融混練した後、さらに必要に応じ、他の添加剤を配合し熔融混練する方法などが挙げられる。

【0045】

本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を調製する際の混合・混練は、従来から知られている混合機・混練機、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリー押出機、二軸スクリー押出機、多軸スクリー押出機、コニーダーなどを用いて行うことができる。

混練に際しての加熱温度は、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の調製に用いられる樹脂の種類、配合

You can list polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate or other polyester resin, nylon 6, nylon 6 * 6 or other polyamide resin, rubber-reinforced polystyrene, ABS resin or other styrenic resin, polyethylene, polypropylene or other polyolefin resin or other thermoplastic resin as other thermoplastic resin which it can combine.

compounded amount of resin of other thermoplastic resin finally is 40 weight % or less, more preferably 30 weight % or less of the flame-resistant polycarbonate resin composition which is acquired.

[0043]

As for flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to this invention, as for substrate resin which becomes main component it is desirable to be a aromatic polycarbonate resin which does not include halogen compound which also each component which in addition is combined in this substrate resin includes halogen it decreases to the utmost, or it is desirable to make compound of nonhalogen.

It decreased compound which includes this kind of halogen to the utmost, as for flame resistant resin composition which is made compound of nonhalogen, decrease of the thermal stability, impact resistance and heat resistance decreases, screw of molding machine and problem of problem, environmental contamination of corrosion of mold occurrence difficult and to be disgusted is desirable.

[0044]

Method, as for especially restriction without of being to the preparation method of flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to this invention predetermined amount measured weight doing the other additive etc respectively aromatic polycarbonate resin, organopolysiloxane and metal sulfonate salt of for example (1) substrate resin, furthermore according to need, it lumps together mixing and melt mixing doing. After melt mixing doing aromatic polycarbonate resin, organopolysiloxane and metal sulfonate salt etc of (2) substrate resin beforehand, it combines other additive furthermore according to need, it can list method etc which melt mixing is done.

[0045]

When manufacturing flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to this invention, it does the mixed kneading, making use of mixer kneader, for example ribbon blender, Henschel mixer, Banbury mixer, single screw extruder, twin screw extruder, multiple screw extruder, cokneader etc which is known from until recently it is possible.

heating temperature in case of kneading changes depending

ネート樹脂組成物を構成する原材料の種類、割合などにより変るが、240~300 deg C の範囲で選ばれる。

【0046】

こうして得られる本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、押出成形法、射出成形法、圧縮成形法、ブロー成形法、ガス射出成形法、精密射出成形法など、従来から知られている成形法によって容易に目的の製品・部品などの成形品を製造することができる。

得られた成形品は、機械的強度、耐熱性、耐湿性、成形時の熱安定性などに優れると共に、成形品の表面外観、難燃性、燃焼時の非ドリップ性などの諸特性に優れていることから、自動車分野、電気・電子分野、OA 機器分野、家庭電器分野などの広い分野で、製品・部品製造用材料として利用することができる。

【0047】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその趣旨を越えない限り、以下の記載例に限定されるものではない。

【0048】

なお、実施例および比較例においては使用した各成分は、次のとおりである。

(1)直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂:ポリ-4,4'-イソプロピリデンジフェニルカーボネートであって、粘度平均分子量が 21,000 で構造粘性指数 N が 1.0 のもの(三菱エンジニアリングプラスチックス社製、商品名:ユーピロン S-3000、以下、「直鎖状 PC」と略記する)。

(2)構造粘性指数 N が 1.2 以上のポリカーボネート樹脂:以下の N-PC-1 ないし N-PC-3 の合成例に記載の方法で調製したものである(以下、「N-PC」と略記する)。

【0049】

(3)オルガノポリシロキサン:前記したオルガノポリシロキサンの製造方法に従い、表-1 に示した各種物性を有するオルガノポリシロキサン(S-1 ないし S-5)を合成した。

なお、各オルガノポリシロキサンにおける全置換基の総量は、その合成方法(参照例)によって異なる。

upon types、ratio etc of raw material which forms flame-resistant polycarbonate resin composition, but it is chosen in range of 240 - 300 deg C.

[0046]

In this way, flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to this invention which is acquired extrusion molding method、 injection molding method、 compression molding method、 blow molding method、 gas injection molding method、 precision injection molding method etc, can produce product * part or other molded article of objective easily with the molding method which is known from until recently.

As it is superior in thermal stability etc at time of mechanical strength、 heat resistance、 moisture resistance、 formation, from fact that it is superior in non-drip property or other characteristics at time of surface external appearance、 flame resistance、 combustion of molded article, with automobile field、 electrical and electronics fields、 OA equipment field、 household appliance field or other wide field, it can utilize molded article which it acquires, as material for product * parts manufacture.

[0047]

[Working Example(s)]

Below, this invention furthermore is explained in detail with Working Example, but if this invention does not exceed gist, it is not something which is limited as statement example below.

[0048]

Furthermore, regarding Working Example and Comparative Example each component which is used is as follows.

With (1) straight chain aromatic polycarbonate resin: poly 4, 4'-isopropylidene diphenyl carbonate, viscosity average molecular weight 21,000, structural viscosity exponential N 1.0 ones (Below Mitsubishi Engineering Plastics Corp. (DB 69-164-9669) supplied、 tradename: Iupilon S-3000、, "straight chain PC" with you briefly describe.).

It is something which is manufactured with method which (2) structural viscosity exponential N states in N-PC-1 below polycarbonate resin: of 1.2 or more or synthesis example of N-PC-3, (Below, "N-PC" with you briefly describe.).

[0049]

organopolysiloxane (S-1 or S-5) which possesses various property which are shown in the Table 1 in accordance with manufacturing method of organopolysiloxane which before (3) organopolysiloxane: was inscribed, was synthesized.

Furthermore, phenyl group-containing quantity in all

換基中のフェニル基含有量(重量%)と、分子中のアルコキシ基含有量(重量%)は NMR によって測定し、重量平均分子量は GPC 法によって測定した。

さらに、分子中における Si-OH 基としての水酸基含有量(重量%)は、グリニヤ法に従って、所定量のオルガノポリシロキサンをメチルグリニヤ試薬と反応させて、生成するメタンガスを定量することによって測定した。

(4)有機スルホン酸金属塩-1:パーフルオロブタン
スルホン酸カリウム塩(大日本インキ化学工業社製、商品名:F-114)。

【0050】

【表 1】

表-1

シリコーン 樹脂の種類	フェニル基 の含有量	アルコキシ基 の種類	アルコキシ 基の含有量	分子量	水酸基 含有量
S-1	66	メトキシ	1	770	0.2
S-2	52	メトキシ	1	1000	0.1
S-3	56	2-ブトキシ	2	610	0.1
S-4	43	メトキシ	4	1600	0.5
S-5	40	メトキシ	36	610	0.1

【0051】

なお、得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物についての物性評価は、以下に記載の方法によって行ったものである。

(a)燃焼性試験:厚さが 1.6mm および 1.2mm の UL 規格の試験片につき、垂直燃焼試験を行った。

UL クラスは、「V0」は V0 合格を、「V2」は V2 合格を、「V2NG」は V2 に合格しないことをそれぞれ意味する。

(b)荷重撓み温度(deg C):厚さ 6.4mm の曲げ試験片を使用し、18.5kg/cm² 荷重下での撓み温度を測定した。

【0052】

(c)アイゾット衝撃強度(kg-cm/cm²):厚さ 3.2mm で、0.25R のノッチを切削した衝撃試験片につき、衝撃強度を測定した。

(d)成形品のヘーズ(%):射出成形機で成形した

substituted basis in each organopolysiloxane (weight%)with, it measured alkoxy group-containing quantitative (weight%) in molecule with the nmr , measured weight average molecular weight with GPC method .

Furthermore, following to グ linear method, methane gas which reactingwith methyl Grignard reagent, forms organopolysiloxane of predetermined amount quantification it does the hydroxyl content (weight%) as Si- OH group in in molecule, it measured due to .

(4) organic metal sulfonate salt - 1:potassium perfluorobutane sulfonate salt (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) supplied、 tradename:F-114).

[0050]

[Table 1]

[0051]

Furthermore, property evaluation concerning flame-resistant polycarbonate resin composition which is acquired issomething which was done with method which is stated below.

(a) flammability test:thickness vertical combustion test was done concerning test piece of the ULstandard of 1.6 mm and 1.2 mm.

As for ULclass, as for "V0 " V0 passing, as for "V2 " V2 passing, it does not pass to V2 it means "V2NG "respectively.

flexural test piece of (b) heat deflection temperature (deg C):thickness 6.4 mm was used, bending temperature under 18.5 kg/cm²load was measured.

[0052]

With (c) Izod impact strength (kg-cm/cm²):thickness 3.2 mm, impact strength was measured concerning the impact test piece which notch of 0.25 R shaving is done.

Before testing with pressure cooker (Below, it makes PCT.)

厚さ 3mm のプレートにつき、プレッシャークッカー(以下、PCT とする)によって試験する前と(「PCT 前」という)、120 deg C の温度で 5 時間試験を行った後(「PCT 後」という)、ヘーズメータによってヘーズを測定した。

PCT 後の値が大きくなるほど、成形品の耐湿性が劣ることを意味する。

【0053】

[N-PC-1 の合成]窒素ガス雰囲気下、ビスフェノール A(BPA)とジフェニルカーボネート(DPC)とを一定のモル比(DPC/BPA=1.040)に混合調整した熔融混合物を 88.7kg/hr の流量で、原料導入管を介して常圧、窒素雰囲気下、140 deg C に制御した第 1 縦型攪拌重合槽内に連続供給し、平均滞留時間が 60 分になるように、槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ液面レベルを一定に保った。

また、上記原料混合物の供給を開始すると同時に、触媒として 0.02 重量%の炭酸セシウム水溶液を 320ml/hr(BPA 1 モルに対して、 1×10^{-6} モル)の流量で連続供給した。

【0054】

第 1 重合槽の槽底より排出された重合液は、引き続き、直列に配した第 2、3、4 の縦型重合槽および第 5 の横型重合槽に逐次連続供給した。

各槽では、反応の間、平均滞留時間が 60 分になるように液面レベルを制御し、また同時に、副生するフェノールの留去も行った。

重合条件はそれぞれ、第 2 重合槽(220 deg C、100Torr、160rpm)、第 3 重合槽(240 deg C、15Torr、130rpm)、第 4 重合槽(270 deg C、0.5Torr、44rpm)、第 5 重合槽(285 deg C、0.5Torr、5rpm)とし、重合反応の進行と共に高温、高真空、低攪拌速度に条件を設定した。

【0055】

ポリカーボネートの製造速度は、50kg/hr である。

concerning plate of thickness 3 mm which formed with haze (%):injection molding machine of (d) molded article, ("Before PCT " With you say), after doing 5 hours tests with temperature of 120 deg C, ("After PCT " With you say), haze was measured with haze meter .

moisture resistance of extent and molded article where value after PCT becomes large is inferior, it means .

[0053]

<structural viscosity exponential N synthesis of N- PC of 1.2 or more >

While under [Synthesis of N- PC-1] nitrogen gas atmosphere, bisphenol A (BPA) with continuous feed doing diphenyl carbonate (DPC) inside first upright type stirred polymerization tank which with flow of 88.7 kg/h, through the starting material introduction pipe, under ambient pressure、 nitrogen atmosphere, controls molten mixture which to fixed mole ratio (DPC/BPA=1.040) it mixed adjusted in 140 deg C in order for average residence time to become 60 min, controlling valve open degree which is provided in polymer drain line of the tank bottom part, it maintained liquid surface level uniformly.

In addition, when supply of above-mentioned raw material mixture is started, simultaneously, cesium carbonate aqueous solution of 0.02 wt% continuous feed was done with the flow of 320 ml/hr (Vis-a-vis BPA 1 mole, 1×10^{-6} mole) as catalyst.

[0054]

From tank bottom of first polymerization vessel continuously, sequential continuous feed it did polymer solution which is discharged, in upright type polymerization vessel of second, 3, 4 which is allotted to linear array and horizontal type polymerization vessel of 5 th.

With each tank, during reaction, in order for average residence time to become 60 min, it controlled liquid surface level, in addition simultaneously, also it removed phenol which by-production is done.

polymerization condition did, respectively, second polymerization vessel (220 deg C、100 Torr、160 rpm), third polymerization vessel (240 deg C、15 Torr、130 rpm), 4 th polymerization vessel (270 deg C、0.5 Torr、44 rpm), 5 th polymerization vessel (285 deg C、0.5 Torr、5 rpm) with advance of polymerization reaction set condition to high temperature、 high vacuum、 low stirring rate.

[0055]

production rate of polycarbonate is 50 kg/h.

こうして得られたポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(Mv)は 27000 であった。

得られたポリカーボネート樹脂を溶融状態のまま、3 段ベント口を具備し、樹脂供給口にもっとも近いベント口の手前に酸性化合物圧入孔を有した二軸押出機に供給し、連続的に酸性化合物の溶液(アセトン 600ml、純水 500ml、パラトルエンスルホン酸ブチル 7g)を 35g/hr の流量で添加し脱揮した後ペレット化した。

得られた分岐状ポリカーボネート樹脂(N-PC-1)の構造粘性指数 N を、前記の評価方法で測定したところ 1.46 であった。

【0056】

[N-PC-2 の合成]窒素ガス雰囲気下、ビスフェノール A(BPA)とジフェニルカーボネート(DPC)とを一定のモル比(DPC/BPA=1.040)に混合調整した溶融混合物を 88.7kg/hr の流量で、原料導入管を介して常圧、窒素雰囲気下、210 deg C に制御した第 1 縦型攪拌重合槽内に連続供給し、平均滞留時間が 60 分になるように、槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ液面レベルを一定に保った。

また、上記原料混合物の供給を開始すると同時に、触媒として 0.02 重量%の炭酸セシウム水溶液を 320ml/hr(BPA1 モルに対して、 1×10^{-6} モル)の流量で連続供給した。

【0057】

第 1 重合槽の槽底より排出された重合液は、引き続き、直列に配した第 2、3、4 の縦型重合槽および第 5 の横型重合槽に逐次連続供給した。

各槽では、反応の間、平均滞留時間が 60 分になるように液面レベルを制御し、また同時に、副生するフェノールの留去も行った。

重合条件はそれぞれ第 2 重合槽(210 deg C、100Torr、200rpm)、第 3 重合槽(240 deg C、15Torr、100rpm)、第 4 重合槽(270 deg C、0.5Torr、44rpm)、第 5 重合槽(285 deg C、0.5Torr、55rpm)とし、重合反応の進行と共に高温、高真空、低攪拌速度に条件を設定した。

In this way, viscosity average molecular weight (Mv) of polycarbonate resin which is acquired was 27000.

polycarbonate resin which it acquires while it was a molten state, it possessed 3-stage vent, it supplied to twin screw extruder which possesses acidic compound injection hole in the viewer-proximal of vent which is closest to resin supply port in continuous added solution (acetone 600 ml、 pure water 500 ml、 butyl p-toluene sulfonate 7g) of acidic compound with flow of 35 g/hr and volatiles removal after doing, pelletizing it did.

When structural viscosity exponential N of branched polycarbonate resin (N- PC-1) which it acquires, was measured with aforementioned evaluation method 1.46 was.

[0056]

While under [Synthesis of N- PC-2] nitrogen gas atmosphere, bisphenol A (BPA) with continuous feed doing diphenyl carbonate (DPC) inside first upright type stirred polymerization tank which with flow of 88.7 kg/h, through the starting material introduction pipe, under ambient pressure、 nitrogen atmosphere, controls molten mixture which to fixed mole ratio (DPC/BPA=1.040)it mixed adjusted in 210 deg C in order for average residence time to become 60 min, controlling valve open degree which is provided in polymer drain line of the tank bottom part, it maintained liquid surface level uniformly.

In addition, when supply of above-mentioned raw material mixture is started, simultaneously, cesium carbonate aqueous solution of 0.02 wt% continuous feed was done with the flow of 320 ml/hr (Vis-a-vis BPA 1 mole, 1×10^{-6} mole) as catalyst.

[0057]

From tank bottom of first polymerization vessel continuously, sequential continuous feed it did polymer solution which is discharged, in upright type polymerization vessel of second、 3, 4 which is allotted to linear array and horizontal type polymerization vessel of 5 th.

With each tank, during reaction, in order for average residence time to become 60 min, it controlled liquid surface level, in addition simultaneously, also it removed phenol which by-production is done.

polymerization condition did, respective second polymerization vessel (210 deg C、 100 Torr、 200 rpm), third polymerization vessel (240 deg C、 15 Torr、 100 rpm), 4 th polymerization vessel (270 deg C、 0.5 Torr、 44 rpm), 5 th polymerization vessel (285 deg C、 0.5 Torr、 55 rpm) with advance of polymerization reaction set condition to high temperature、 high vacuum、 low stirring rate.

【0058】

ポリカーボネートの製造速度は、50kg/hr である。

こうして得られたポリカーボネート樹脂の Mv は、22500 であった。

得られたポリカーボネート樹脂を溶融状態のまま、3 段ベント口を具備し、樹脂供給口にもっとも近いベント口の手前に酸性化合物圧入孔を有した二軸押出機に供給し、連続的に酸性化合物の溶液(アセトン 600ml、純水 500ml、パラトルエンスルホン酸ブチル 7g)を 35g/hr の流量で添加し脱揮した後ペレット化した。

得られた分岐状ポリカーボネート樹脂(N-PC-2)の構造粘性指数 N を、前記の評価方法で測定したところ 1.28 であった。

【0059】

[N-PC-3 の合成] 攪拌機付き反応容器に BPA250Kg、分岐剤として 1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-エタン 1.678kg、水酸化ナトリウム水溶液 1220 リットルおよび塩化メチレン 550 リットル、脱イオン水 450 リットルをそれぞれ仕込んだ。

反応容器内容物を攪拌しつつ、ホスゲンを 123kg 吹き込んだ後、水相と有機相を分離させて上液を採取し、さらに水酸化ナトリウム 235 リットル、脱イオン水 100 リットル、塩化メチレン 275 リットル、p-tert-ブチルフェノール 6.414kg をそれぞれ仕込み、5 分間静置し、その後 10 分間攪拌を行い、トリエチルアミンを添加し、1 時間重縮合反応を行った。

【0060】

得られた反応溶液を、水相と生成ポリマーを含む有機相とに静置分離し、上液を採取し、攪拌しながら塩化メチレンを 800 リットル加えて排出し、水および酸によって洗浄し、得られた有機相から塩化メチレンを減圧除去し、Mv が 26600 の分岐状ポリカーボネート樹脂を得た。

得られた分岐状ポリカーボネート樹脂(N-PC-3)の構造粘性指数 N を、前記の評価方法で測定したところ 1.39 であった。

【0061】

[実施例 1~実施例 5]直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂を 0~100 重量部に対し、構造粘性指数 N が 1.2 以上の PC(N-PC-1、N-PC-2、N-PC-3)、前記表-1 に掲げたオルガノポリシロキサン(S-1

[0058]

production rate of polycarbonate is 50 kg/h.

In this way, Mv of polycarbonate resin which is acquired was 22500.

polycarbonate resin which it acquires while it was a molten state, it possessed 3-stage vent, it supplied to twin screw extruder which possesses acidic compound injection hole in the viewer-proximal of vent which is closest to resin supply port in continuous added solution (acetone 600 ml、 pure water 500 ml、 butyl p-toluene sulfonate 7g) of acidic compound with flow of 35 g/hr and volatiles removal after doing, pelletizing it did.

When structural viscosity exponential N of branched polycarbonate resin (N- PC-2) which it acquires, was measured with aforementioned evaluation method 1.28 was.

[0059]

1, 1 and 1 -tris (4 -hydroxyphenyl) -ethane 1.678 kg、 sodium hydroxide water solution 1220 liter and methylene chloride 550 liter、 deionized water 450 liter were inserted respectively in [Synthesis of N- PC-3] stirrer-equipped reactor as BPA 250 Kg、 branching agent.

While agitating reactor contents, 123 kg after blowing phosgene, separating aqueous phase and organic phase, upper liquid it recovered, furthermore addition、 5 min standing did sodium hydroxide 235 liter、 deionized water 100 liter、 methylene chloride 275 liter、 p- t- butylphenol 6.414 kg respectively, after that did 10 min agitation, added triethylamine, did 1 hour condensation polymerization .

[0060]

In aqueous phase and organic phase which contains produced polymer static separation doing reaction solution which it acquires, upper liquid while recovering, agitating 800 liter adding methylene chloride, it discharged, washed with the water, and acid vacuum it removed methylene chloride from organic phase which is acquired, Mv acquired branched polycarbonate resin of 26600.

When structural viscosity exponential N of branched polycarbonate resin (N- PC-3) which it acquires, was measured with aforementioned evaluation method 1.39 was.

[0061]

organopolysiloxane where structural viscosity exponential N PC of 1.2 or more (N- PC-1、 N- PC-2、 N- PC-3), put out [Working Example 1~Working Example 5] straight chain aromatic polycarbonate resin in aforementioned Table 1

ないし S-5)、および、有機スルホン酸金属塩を、それぞれ表-2 に記載した割合で秤量し、タンブラーによって 20 分混合した。

得られた混合物を、シリンダー温度を 270 deg C とした 30mm φ の二軸押出機によって熔融・混練してペレット化した。

得られたペレットを原料とし、シリンダー温度を 270 deg C とした射出成形機によって、厚さ 1.6mm と 1.2mm の燃焼試験片を成形した。

さらに、同じ射出成形機で、シリンダー温度を 270 deg C とし、アイゾット衝撃試験片、曲げ試験片、および厚さ 3mm のプレートを成形した。

得られた試験片およびプレートにつき、前記の評価試験を行った。

評価試験結果を、表-2 に示す。

【0062】

[比較例 1~比較例 3]実施例 1 に記載の例において、オルガノポリシロキサンの種類および配合量を表-2 に示したように変更したほかは、同例におけると同様の手順でペレット化し、試験片を成形し、得られた試験片につき同様に評価試験を行った。

評価試験結果を、表-2 に示す。

【0063】

【表 2】

vis-a-vis 0 - 100 parts by weight, (S-1 or S-5), and, measured weight it did at ratio which states organic metal sulfonate salt, respectively in Table 2, 20 min mixed with tumbler .

Melting * kneading blend which it acquires, with twin screw extruder of 30 mm;ph which designate cylinder temperature as 270 deg C pelletizing it did.

It designated pellet which it acquires as starting material, with injection molding machine which designates cylinder temperature as 270 deg C, burning test piece of thickness 1.6 mm and 1.2 mm it formed.

Furthermore, with same injection molding machine, it designated cylinder temperature as 270 deg C, plate of Izod impact test specimen、 flexural test piece、 and thickness 3 mm formed.

Aforementioned test was done concerning test piece and plate which it acquires.

test result, is shown in Table 2.

[0062]

Example which is stated in [Comparative Example 1~Comparative Example 3] Working Example 1 putting, as shown the types and compounded amount of organopolysiloxane in Table 2, when in same example, pelletizing it did besides it modifies, with similar protocol, test piece it formed, it did test in same way concerning the test piece which is acquired.

test result, is shown in Table 2.

[0063]

[Table 2]

表-2

項目 番号	直鎖状 PC (重量部)	N-PC (上:種類) (下:重量部)	分岐状樹脂 (上:種類) (下:重量部)	有機シリコン 酸金属塩 (重量部)	燃焼性試験		衝撃 温度 (℃)	引張強度 (kg-cm/cm ²)	成形品のヘーズ	
					1.2 mm	1.6 mm			PCT前	PCT後
実施例1	100	PC-1 43	S-1 3.1	0.05	V0	V0	132	80	0.82	1.80
実施例2	100	PC-1 43	S-2 3.1	0.05	V0	V0	132	78	0.53	0.82
実施例3	100	PC-1 43	S-3 3.1	0.05	V0	V0	128	75	0.90	1.60
実施例4	100	PC-3 43	S-2 1.0	0.05	V0	V0	132	79	0.58	0.86
実施例5	-	PC-2 100	S-2 1.0	0.05	V0	V0	132	82	0.45	0.79
比較例1	100	-	S-1 1.0	0.05	V2	V0	132	79	0.82	1.75
比較例2	100	PC-1 43	S-4 3.1	0.05	V2NG	V2NG	128	18	78	85
比較例3	100	PC-1 43	S-5 3.1	0.05	V2NG	V2	124	39	2.0	25

[0064]

表-1 および表-2 より、次のことが明らかである。

(1)基体樹脂の芳香族ポリカーボネート樹脂に配合されるオルガノポリシロキサンが、置換基のメトキシ基が1%と少ない場合(実施例1、実施例2)、アルコキシ基が2-ブトキシ基で2%の場合(実施例3)には、得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、いずれも衝撃強度が高く、厚さの異なる試験片でも難燃性は V-0 合格となり優れており、しかも PCT 前後の成形品のヘーズは低く耐湿性に優れている。

[0065]

(2)分岐状 PC-1 をホスゲン法によって製造した分岐状 PC-3 に変えた材料(実施例4)、溶融法によって製造した分岐状 PC-2 のみの材料(実施例5)のいずれも、難燃性、耐衝撃性、耐湿性いずれも良好であった。

(3)これに対して、実施例1の配合処方から分岐状 PC-1 を除いた材料(比較例1)では、1.2mmでの燃焼性が V-2(滴下綿着火)となり難燃性の観点からは十分とはいえない。

実施例5と比較例1とから、より肉薄成形品での燃焼性を向上させる必要がある場合には、構造粘性指数 N が 1.2 以上の芳香族ポリカーボネ

[0064]

Next saw is clearer than Table 1 and Table 2.

When organopolysiloxane which is combined in aromatic polycarbonate resin of (1) substrate resin, the methoxy group of substituent 1% it is little when (Working Example 1, Working Example 2), alkoxy group 2-butoxy group, it is 2%, as for flame-resistant polycarbonate resin composition which is acquired, in each case impact strength is high in (Working Example 3), flame resistance becomes V-0 passing even with test piece where thickness differs we are superior, Furthermore haze of molded article approximately of PCT is superior low in moisture resistance.

[0065]

material which was changed into branched PC-3 which produces (2) branched PC-1 with phosgene method (Working Example 4), in each case and flame resistance, impact resistance, moisture resistance in each case of material (Working Example 5) only of branched PC-2 which is produced with melt method were satisfactory.

(3) Vis-a-vis this, with material (Comparative Example 1) which excludes branched PC-1 from the combination formulation of Working Example 1, flammability with 1.2 mm becomes and V-2 (Dripping cotton ignition) with fully cannot say from viewpoint of flame resistance.

When from Working Example 5 and Comparative Example 1, from flammability with thin molded article it is necessary to improve, structural viscosity exponential N combination of

ート樹脂の配合が必須であることが分かる。

【0066】

(4)さらに、オルガノポリシロキサンが分子量が1600と大きい場合(比較例2)には、衝撃強度は低く、いずれの厚さの試験片でも難燃性はV-2と劣り、さらに成形品のPCT前のヘーズが大で透明性が悪い。

この結果から、成形品の耐湿性(PCT前後のヘーズ変化)を改良するには、オルガノポリシロキサンの分子量を1000以下にすることが好ましいことが分かる。

(5)また、オルガノポリシロキサンとして、置換基のメキシ基を36%、フェニル基を40%含有するものを配合した場合は(比較例3)、成形品のPCT前のヘーズは低く透明性は影響を受けないが、PCT後のヘーズは高くなり、耐湿性は劣る。

この結果から、成形品の耐湿性(PCT前後のヘーズ変化)を改良するには、オルガノポリシロキサンの置換基のアルコキシ基の量を低くすることが必要であることが分かる。

【0067】

【発明の効果】

本発明は、以上詳細に説明したとおりであり、次のような特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1.本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、構造粘性指数Nが1.2以上の分岐状芳香族ポリカーボネート樹脂を20重量%以上含む芳香族ポリカーボネート樹脂を基体樹脂とするので、耐衝撃性などの機械的強度に優れているほか、肉薄成形品でも優れた難燃性を発揮する。

2.本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物から得られる成形品は、オルガノポリシロキサンと有機スルホン酸金属塩とが、特定の範囲で配合されているので、高湿度条件下に置かれた場合でも加水分解し難く、耐湿性に優れている。

【0068】

3.本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、基体樹脂とオルガノポリシロキサンとの相溶性が優れているので、耐衝撃性などの

the aromatic polycarbonate resin of 1.2 or more is necessary, understands .

[0066]

When (4) furthermore, molecular weight of organopolysiloxane 1600 it is large, as for impact strength it is low in (Comparative Example 2), as for flame resistance V-2 and decoy, furthermore haze before PCT of molded article being large, the transparency is bad test piece of any thickness.

From result, moisture resistance (haze change approximately of PCT) of molded article is improved, molecular weight of organopolysiloxane is designated as 1,000 or below, it is desirable, understands .

(5) And, as organopolysiloxane, when methoxy group of substituent 36%, those which the phenyl group 40% are contained are combined, (Comparative Example 3), as for haze before the PCT of molded article as for transparency influence is not received low. haze after PCT becomes high, moisture resistance is inferior.

From result, moisture resistance (haze change approximately of PCT) of molded article is improved, quantity of alkoxy group of substituent of organopolysiloxane is made low, it is necessary, understands .

[0067]

[Effects of the Invention]

this invention, as above explained in detail, following kind of has beneficial effect especially, value in use on industry quite is large.

Because as for flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to 1. this invention, structural viscosity exponential N designates aromatic polycarbonate resin which branched aromatic polycarbonate resin of 1.2 or more 20 weight % or more is included as substrate resin, besides it is superior in the impact resistance or other mechanical strength, flame resistance which is superior even in thin molded article is shown.

Because as for molded article which is acquired from flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to 2. this invention, organopolysiloxane and organic metal sulfonate salt, are combined in specific range, hydrolysis it is difficult to do even with when it is placed under high humidity condition, in moisture resistance is superior.

[0068]

Because as for flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to 3. this invention, compatibility of the substrate resin and organopolysiloxane is superior, it is

機械的強度に優れている。

4.本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、肉薄成形品における難燃性に優れているだけでなく、熱安定性、耐衝撃強度にも優れている。

5.本発明に係る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、ハロゲンを含まないポリカーボネート樹脂を基体樹脂とし、ハロゲンを含まない有機スルホン酸金属塩を組合せると、成形時に使用する成形機のシリンダー、成形金型などの腐食性の問題が大幅に改良される。

superior in impact resistance or other mechanical strength.

As for flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to 4.this invention, in flame resistance in thin molded article not only it is superior, it is superior even in thermal stability、 impact resistance.

When flame-resistant polycarbonate resin composition which relates to 5.this invention designates polycarbonate resin whichdoes not include halogen as substrate resin, union does organic sulfonic acid metal salt whichdoes not include halogen, when forming problem of cylinder、 mold or other corrosiveness of the molding machine which is used is improved greatly.